

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-8230

⑮ Int. Cl.⁵C 08 J 9/28
// C 08 L 23:04

識別記号

101
CES

庁内整理番号

8517-4F
8517-4F

⑯ 公開 平成2年(1990)1月11日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑭ 発明の名称 樹脂粒子及びその製造方法

⑫ 特 願 昭63-156966

⑬ 出 願 昭63(1988)6月27日

⑭ 発明者 栗山 勝美 埼玉県越谷市下間久里1135-1

⑭ 発明者 大友 瑞穂 埼玉県上尾市瓦葺2425-2

⑭ 発明者 黒田 郊一 東京都北区浮間4-18-13

⑭ 発明者 斎藤 匠史 東京都北区浮間4-18-13

⑭ 出願人 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

⑭ 出願人 浮間合成株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

⑭ 代理人 弁理士 吉田 勝広

明細書

1. 発明の名称

樹脂粒子及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン-ビニルアルコールコポリマーを主成分とし多孔性に形成されている樹脂粒子。

(2) ポリアミド樹脂を含む請求項1に記載の樹脂粒子。

(3) 粒径が2mm以下である請求項1及び2に記載の樹脂粒子。

(4) 形状が実質的に球形である請求項1及び3に記載の樹脂粒子。

(5) エチレン-ビニルアルコールコポリマーを主成分とする樹脂を溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下等によって、樹脂粒子を析出後乾燥することを特徴とする多孔質樹脂粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は樹脂粒子に関し、更に詳しくは粉体塗料用、発泡成型用、焼結成型用等の材料、ポリマー改質剤、樹脂成型品及び塗料等の艶消し剤、化粧品、トナー等の添加剤として有用であり、且つ製造及び使用に際して作業性に優れ、従来にならない特徴を有する樹脂粒子を容易に提供することを目的とする。

(従来の技術及びその問題点)

従来から種々の樹脂粒子が種々の方法により大量に生産され且つ多くの用途に使用されている。従来の樹脂粒子の中では、エチレン-ビニルアルコールコポリマー（以下EVOHという）又はポリアミド樹脂（以下PAという）の粉体化も試みられてきたが、特にEVOHについては固体のEVOHを機械的に粉碎する方法が用いられてきた。

しかしながら、EVOHは強靭なポリマーであるが故に、機械的に粉碎する為には強力なエネルギーと長時間を要し、更に機械的粉碎の特徴として均一且つ微細な粒径の粉体を得ることが困難で

あるという欠点があった。

又、樹脂粒子は用途によっては多孔性で且つ球形にすることが要求されるが、上記機械的粉碎方法では多孔性且つ球形な微粒子を得ることが困難であった。

その為に EVOH の特徴である強靭性、耐油・耐有機溶剤性、耐候性、吸水性等の特性を生かした樹脂粒子の用途開発が困難であった。

従って本発明は微細で均一粒径を有し且つ多孔性の EVOH 樹脂粒子を安価にしかも安定的に大量生産で提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、上述の如き從来技術の要望に応えるべく鋭意研究の結果、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、EVOH を主成分とし多孔性に形成されている樹脂粒子及び EVOH を主成分とする樹脂を溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下等によって、樹脂粒子を析出後乾燥することを特徴とする多孔質樹脂粒子の製造方法である。

閉環重合物、6-アミノカプロン酸の縮重合によるナイロン 6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸やセバシン酸等のジカルボン酸の縮重合によるナイロン 6.6、ナイロン 610、11-アミノウニデカン酸によるナイロン 11、その他ナイロン 1.2 のホモポリマー及びコポリマー等が挙げられる。この様な PA は自己滑性に優れているので、得られる粉体の摩擦係数が低下し、実際の応用に際して粉末状態での流動性等が向上するので好ましい。

混合する PA は EVOH 100 重量部当り約 1 乃至 50 重量部の範囲が好適であり、混合量が上記範囲未満では混合した効果が不十分であり、又、上記範囲を越えると PA の自己融着性によって粉体化が困難となるので好ましくない。

本発明の樹脂粒子は上記 EVOH 又はこれと PA の混合物を適当な溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下等によって、樹脂粒子を析出後乾燥することによって得られる。

EVOH 又はこれと PA の混合物を溶解する

(作用)

EVOH を主成分とする樹脂を溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下等によって、樹脂粒子を析出後乾燥することによって多孔性の樹脂粒子が微細に均一粒径で容易に提供できる。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明に使用する EVOH とは、エチレン-酢酸ビニルコポリマーの酸化物であって、特に好適なものは、エチレン含有量が 20 乃至 60 モル % であって、残りの酢酸ビニル単位の酸化度が 80 % 以上、好ましくは 90 % 以上のものである。

本発明においては上記 EVOH の粉体化に際しては EVOH 単独でもよいし、その中に PA を混合して混合物として樹脂粒子とすることができる。

このような PA として好ましいものは、アミド結合 (-CONH-) の繰返しによって主鎖を構成する合成線状 PA であり、例えば、カブロラクタムの

溶剤としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等或いはこれらの混合物が挙げられ、これらの溶剤と混合して樹脂の溶解性を促進し又は溶液を安定化するものとして、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トルエン、キシレン等の貧溶剤、CaCl₂、LiCl、NaCl 等のハロゲン化アルカリ土類金属又はアルカリ金属を単独又は混合して添加して使用することができる。

EVOH 又はこれと PA との混合物の溶解は攪拌機付き、常圧、加圧式又は加熱式等の溶解釜等従来公知のいずれの方法でもよく、溶解濃度は特に限定されないが、得られる樹脂粒子の粒径等のコントロール性を考慮すると好ましい濃度は 5 乃至 50 重量 % である。

上記溶液から樹脂粒子を析出させる方法として、

(イ) 常温 (< 30 °C) で樹脂を溶解しない溶剤

中に高温下で樹脂を溶解した溶液を常温以下に冷却する方法、

(ロ) 安定な樹脂溶液を攪拌しながら、この中に樹脂の貧溶剤を加え樹脂粒子を析出させる方法、

(ハ) 常温で樹脂を溶解し、その中に液体窒素を投入し冷却する方法又は容器の外から冷却する方法、

(二) 樹脂溶液から選択的に溶剤を蒸発(抽出)させて貧溶剤下で析出させる方法、

(ホ) 樹脂溶液を貧溶剤の中へ投入する方法、

(ヘ) 樹脂溶液をスプレイドライすることによって樹脂粒子を析出させる方法等が挙げられる。好ましい方法は(イ)及び(ロ)の方法であるが、本発明ではいずれの方法も使用できる。

上記方法で析出させた樹脂粒子は多孔性となつており、この多孔性を保持したまま樹脂粒子を溶媒から分離することが重要であり、高温で乾燥すると樹脂粒子同士が融着したり多孔性が失われたりするため、比較的低温で樹脂粒子から溶剤を除去するのが好ましい。しかしながら、用途によつ

った球形である。

以上の如き本発明の樹脂子中にはPAの他に必要に応じて本発明の目的達成を妨げない範囲において他の樹脂、顔料、安定剤、滑剤、界面活性剤、繊維粉、金属粉等のいずれの添加剤も任意に混合することができる。

(効 果)

以上の如き本発明によれば、EVOHを主成分とする樹脂を溶剤に溶解し、貧溶剤との混合又は温度低下によって、樹脂粒子を析出後、乾燥することによって多孔性の樹脂粒子が微細に均一粒径で容易に提供される。

このような作用効果は、EVOH又はPAは多くの水素結合を有して結晶性及び凝集性が高いため、溶剤からの析出に際してゲル化せず、球形且つ多孔質に析出し且つ乾燥によってもこれらの球形及び多孔質を保持できるものと考えられる。

(実施例)

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特に断りのな

ては溶剤を分離することなくそのまま樹脂粒子の分散液としても使用することもできる。

溶剤と樹脂粒子とを分離する方法として、樹脂粒子の分散液を真空乾燥、凍結乾燥、遠心分離、過濾等の公知の方法で濃縮及び乾燥する方法が好ましい。

上記方法によって種々の粒径の樹脂粒子が得られるが、樹脂粒子の粒径の制御は、溶液の樹脂濃度、析出方法、濃縮方法、乾燥方法等の因子が複雑に作用する。粒径を小さくする方法として、溶液の樹脂濃度を低くして強力な攪拌下で析出させ、更に析出した樹脂粒子が凝集しないように、又は溶剤によって再溶解しないように低温でしかも強力な攪拌下で溶剤を除去し、乾燥することが望ましい。

この様にして得られた本発明の樹脂粒子は約0.5 μm乃至2mm、好ましくは約0.5乃至5μmの粒子径を有し、顕微鏡的にはスポンジ状の多孔質粒子であり、密度としては0.15乃至0.3 g/cm³であり、更に多くの場合に粒径の揃

い限り重量基準である。

実施例1

エチレン共重合比率47モル%のEVOH20部、メタノール60部及び水20部を攪拌機付き溶解釜に投入し、60°Cで3時間の攪拌をし透明な樹脂溶液を得た。次に溶解釜を冷却しながら攪拌を続けた。溶液は次第に渦りを生じ5°Cまで冷却すると樹脂粒子は完全に析出し白濁した樹脂粒子の分散液が得られた。

5°Cの状態で全体を均一に混合しながら減圧蒸留を続け樹脂液の溶剤の抽出量が56部になったところで釜の温度を60°Cまで上げて、5時間の乾燥を行って本発明の樹脂粒子を得た。このものの平均粒径は1μmで比重は0.17g/cm³であり、顕微鏡写真(第1図)から明らかなように多孔性で均一粒径の球形である。

上記樹脂粒子を艶消剤としてアクリル塗料100部当り50部の割合で混合分散し、この艶消塗料を軟質塩化ビニールレザーの表面に塗布した。得られた艶消しレザーは從来から使用されて

いるシリカを含む同じ塗料によるものと比較して艶消感に優れ、しかも爪等による表面の引っ掻き抵抗は著しく改善されていた。

実施例2

エチレン共重合比率44モル%のEVOH（融点164°C）7部及び共重合ナイロン（商品名プラタボンドM1276、融点115°C）3部をエタノール60部及び水30部を含む溶解釜中で温度80°Cで3時間の攪拌を行い樹脂を完全に溶解した。更にこの溶液中に塗料用酸化チタン顔料2部を加え均一に分散した。

次に温度を50°Cに下げて攪拌を続けながら、エタノール／水（重量比4/6）の混合溶剤60部を少量づつ釜に加えて樹脂をコロイド状に析出させた。このものを常温下でスプレードライ方式で乾燥を行い白色の樹脂粒子を得た。

更にこのものを攪拌機付き減圧容器に移し30°Cで減圧乾燥し残りの溶剤を抽出し本発明の乾燥樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の平均粒径は5μmで比重は2g/cm³であった。このものを粉

体塗料として流動浸漬法によって190°Cに加热した金属板に40乃至50μmの厚さの白色塗膜を形成した。この塗膜は光沢、物性、耐溶剤性等に優れており、粉体塗料として有用である。更に、この樹脂粒子を分級し、平均粒径0.5μmの樹脂粒子を取り出し、ファンディションに応用したところ、使用した樹脂粒子の球形及び多孔性の性質に加えて、EVOHとPAの吸水性の効果によって、感触も良好で化粧の持ちも良好であった。

実施例3

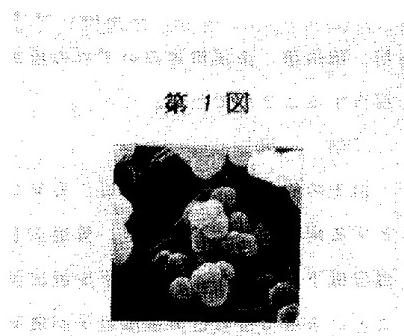
エチレン共重合比率32モル%のEVOH30部、メタノール10部、エタノール30部及び水20部を実施例1と同様に60°C、10時間で完全に溶解した。この溶液100部に対して水100部の割合で混合できる容量200ccの混合槽を有する瞬間混合機を使用して本発明の樹脂粒子を得た。この時のEVOH溶液の温度60°C、水の温度5°C、瞬間混合機の攪拌翼の回転数は3,000rpmである。

混合槽から出てきた析出樹脂液は析出樹脂粒子と溶剤が分離した状態であった。このものを水で洗いながら遠心分離機にかけて、溶剤と析出樹脂粒子とを分離した。この樹脂粒子を弱く混合しながら80°Cで乾燥し、平均粒径1.5mmの本発明の乾燥樹脂粒子を得た。この粒子の比重は0.3g/cm³で形状は球状であった。

この樹脂粒子を、予め離型剤を塗布した枠付きのステンレス板の上に均一になるよう広げ、温度200°Cのプレス機で圧力50kg/cm²、時間10分間のプレスをして成型した成型板を取出し常温まで冷却して樹脂粒子からなる成型体を得た。この成型体は通気性があり、耐油、耐有機溶剤性、強度に優れているのでフィルターとして有用であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の樹脂粒子の粒子構造を示す倍率5,000倍の顕微鏡写真である。



第1図

PAT-NO: JP402008230A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02008230 A
TITLE: RESIN PARTICLE AND PRODUCTION THEREOF
PUBN-DATE: January 11, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------------|----------------|
| KURIYAMA, KATSUMI | |
| OTOMO, MIZUHO | |
| KURODA, KOIUCHI | |
| SAITO, TADASHI | |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|---------------------------------------|----------------|
| DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD | N/A |
| UKIMA CHEM & COLOUR MFG CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP63156966

APPL-DATE: June 27, 1988

INT-CL (IPC): C08J009/28 , C08J009/28

US-CL-CURRENT: 521/141

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a resin particle composed mainly of an ethylene-vinyl alcohol copolymer, formed in porous form and having useful

characteristics and excellent workability in production and use.

CONSTITUTION: The objective resin particle is composed mainly of an ethylene- vinyl alcohol copolymer and formed in porous form. The particle has a diameter of $\leq 2\text{mm}$ and essentially spherical shape. It can be produced by dissolving a resin composed mainly of the above copolymer in a solvent, precipitating the resin particles by mixing with a poor solvent or by decreasing the temperature and drying the precipitated particles. Preferably, the ethylene-vinyl alcohol copolymer has an ethylene content of 20-60mol% and a saponification degree of vinyl acetate of $\geq 80\%$.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio